

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

В.С. Шадрин^{2,3}, А.И. Кондратенко¹, Е.С. Дедова^{1,3}

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Н. Кульков

¹ Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050² Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050³ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: vshadrin91@gmail.com

SYNTHESIS OF ZIRCONIUM TUNGSTATE AND ZIRCONIUM TUNGSTATE BASED COMPOSITES

V.S. Shadrin, A.I. Kondratenko, E.S. Dedova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.N. Kulkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,

Russia, Tomsk, Akademicheskii pr., 2/4, 634055

E-mail: vshadrin91@gmail.com

Annotation. *Al – ZrW₂O₈ metal matrix composites were produced by uniaxial cold pressing and sintering the mixtures of commercially pure aluminum and zirconium tungstate powders. Composites demonstrated an about 25% increase in mechanical properties compared to pure aluminum.*

Материалы с отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР) привлекают внимание исследователей, так как открывают новые возможности в технологии композиционных материалов. Среди таких материалов вольфрамат циркония является наиболее перспективным, так как обладает значительным коэффициентом теплового расширения, $\alpha = -8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, при температурах от -272 до 770 °С. Вольфрамат циркония широко используется в качестве компенсатора теплового расширения в производстве композиционных материалов с контролируемым коэффициентом теплового расширения. С другой стороны, сплавы на основе алюминия в настоящее время являются одними из наиболее широко используемых конструкционных материалов. Повышение их механических свойств (прочности, твердости) посредством дисперсного упрочнения наноразмерными частицами с особыми свойствами является актуальной задачей современного материаловедения. Введение вольфрамата циркония в качестве упрочняющей добавки, наряду с дисперсным упрочнением, позволит реализовать в материале упрочнение за счет несовпадения теплового расширения матрицы и наполнителя. Введение частиц ZrW₂O₈ в металлическую матрицу способно приводить к возникновению значительных напряжений сжатия в их окрестности, величина которых может достигать 2 ГПа.

Целью настоящей работы являлось получение вольфрамата циркония, исследование особенностей структуры и фазовых превращений, а также получение металломатричных композитов Al – ZrW₂O₈, исследование их структуры и механических свойств.

Синтез вольфрамата циркония проводили гидротермальным методом, основанным на низкотемпературном разложении прекурсора ZrW₂O₇(OH_{1,5}Cl_{0,5})·2H₂O [1, 2]. Данный метод позволяет получать порошки с малым размером частиц и высокой степенью гомогенности. Высокотемпературные *in situ* рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования показали, что нагрев прекурсора до 600 °С сопровождался аморфизацией вещества с последующим образованием кристаллической кубической модификации вольфрамата циркония. Результаты растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ, ПЭМ) показали, что порошок, синтезированный при 600 °С был представлен в виде вытянутых частиц с блочной структурой, рисунки 1, 2. Данные частицы состояли из сросшихся зерен, средний поперечный размер которых составил 50 нм, длина блока – 200 нм.

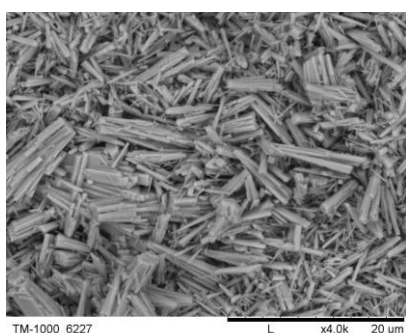


Рис. 1. РЭМ изображение ZrW₂O₈

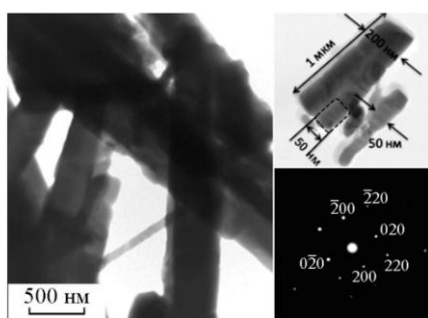


Рис. 2. ПЭМ изображение
ZrW₂O₈

Значения параметра решетки вольфрамата циркония уменьшались с повышением температуры от 25 до 750 °С, что свидетельствует об отрицательном коэффициенте теплового расширения. Изменение значения КТР при температуре 200±20 °С с $-9,4 \cdot 10^{-6}$ до $-3,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ соответствует фазовому переходу α – β.

В качестве исходных компонентов для создания металломатричных композитов Al – ZrW₂O₈ использовали порошок алюминия (т.ч.) и порошок вольфрамата циркония, полученный отжигом прекурсора ZrW₂O₇(OH_{1,5}Cl_{0,5})·2H₂O с выдержкой в течение 1 часа при температуре 570 °С. Количество добавки ZrW₂O₈ в исходной порошковой смеси составляло 0; 0,1; 0,5, 1, 5 и 10 масс.%. Для изучения свойств материалов производилось прессование образцов на механическом прессе с последующим спеканием при температуре 600 °С в течение 1 часа.

На РЭМ изображениях полированной поверхности Al – ZrW₂O₈ с различным содержанием вольфрамата циркония видно, что структура полученного материала неоднородная – с ростом вводимой добавки на поверхности наблюдались белые включения. Средний размер частиц включений изменялся от 0,5 мкм до 1 мкм с повышением весовой доли ZrW₂O₈ с 0,1 до 10 %.

Рентгенограммы Al – ZrW₂O₈ и чистого алюминия представлены на рисунке 3. Увеличение содержания вольфрамата циркония выше 1 масс. % привело к формированию пиков, соответствующих кубической модификации вольфрамата циркония. С ростом количества добавки значения параметра решетки ZrW₂O₈ уменьшались с 9,1243 Å до 9,1163 Å при содержании вольфрамата циркония 5 и 10 масс.%, соответственно. Значение параметра решетки чистого алюминия составило 4,0496 Å. Введение

10 масс.% вольфрамата циркония привело к увеличению параметра решетки до 4,0565 Å. Параметр решетки фазы алюминия увеличен на 0,2 %, что может быть обусловлено двумя факторами: микролегированием матрицы вследствие взаимодействия при получении материалов и наличием остаточных механических напряжений. Если предположить, что причиной разницы значений параметров являются остаточные механические напряжения, то, например, в модели линейно-напряженного состояния можно оценить их величину и вид: напряжения сжатия, равные 260 МПа.

Зависимости механических характеристик от содержания добавки представлены на рисунках 4 и 5. Максимальные значения микротвердости и предела прочности (280 МПа и 170 МПа, соответственно) демонстрировал композит, содержащий 0,5 масс. % ZrW_2O_8 . Дальнейшее увеличение содержания вольфрамата циркония способствовало резкому уменьшению величины механических характеристик. Вероятно, снижение механических свойств связано с ростом пористости в материале, который обусловлен увеличением содержания вольфрамата циркония в металлической матрице.

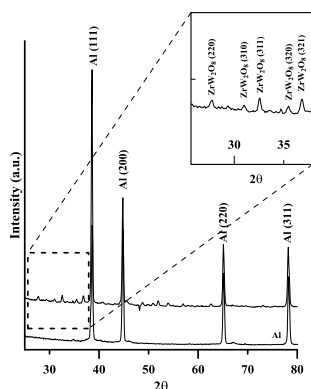


Рис.3. Рентгенограммы чистого Al и композитов Al – ZrW_2O_8

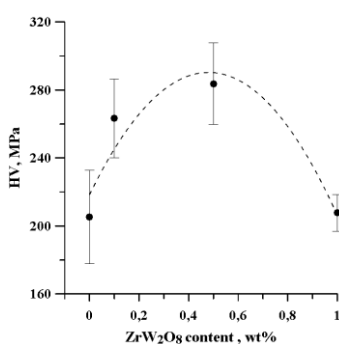


Рис. 4. Зависимость твердости по Виккерсу от количества ZrW_2O_8

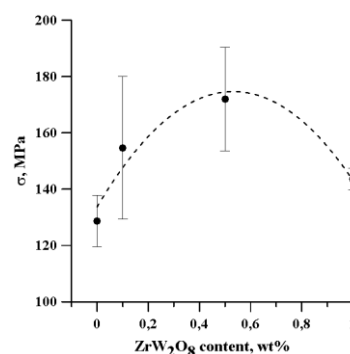


Рис.5. Зависимость предела прочности от количества ZrW_2O_8

Таким образом, экспериментально установлено, что введение дисперсных частиц вольфрамата циркония приводит к повышению механических свойств алюминия. Возрастание механических характеристик может быть связано с реализацией механизма упрочнения, основанного на действии внутренних сжимающих напряжений, возникающих в материале вследствие несовпадения коэффициентов теплового расширения алюминия и вольфрамата циркония. Содержание добавки 0,5 масс.% соответствовало наилучшим показателям механических характеристик (HV = 280 МПа, σ = 170 МПа). Дальнейшее увеличение содержания добавки привело к снижению механических характеристик вследствие возрастания пористости материалов.

Работа выполнена в рамках соглашения с Минобрнауки 14.575.21.0040 (RFMEFI57514X0040)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gubanov A.I., Dedova E.S., Plyusnin P.E. Some peculiarities of zirconium tungstate synthesis by thermal decomposition of hydrothermal precursors // Thermochimica Acta. – 2014. – 597. – Pp. 19–26.
2. Dedova E.S., Kulkov S.N., Pedrasa F. Properties of formation mechanism of the hydrothermally – synthesized ZrW_2O_8 // AIP Conf. Proc. – 2014. – 1623. – Pp. 99–102.